(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 28. März 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/24820 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7:

C09D

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/11034

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. September 2001 (25.09.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 47 686.4 25. September 2000 (25.09.2000) DE 101 46 446.0 20. September 2001 (20.09.2001) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CHEMTEALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Str. 1, 60487 Frankfurt (DE).
- (72) Erfinder: und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAURUS, Norbert [DE/DE]; Kurt-Schumacher-Str. 37, 63225 Langen (DE).
- (74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: METHOD FOR COATING METALLIC SURFACES AND USE OF SUBSTRATES COATED IN SUCH A WAY OR COATINGS PRODUCED IN SUCH A WAY
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN UND VERWENDUNG DER DERART BESCHICHTETEN SUBSTRATE BZW. DER DERART HERGESTELLTEN BESCHICHTUNGEN
- (57) Abstract: The invention relates to a method for coating metallic surfaces by wetting one such surface with an aqueous dispersion containing, in addition to water, at least one UV-cross-linkable, water-soluble and/or water-dispersible resin, at least one wax as a deforming additive, at least one photoinitiator and at least one corrosion inhibitor. The coating is dried and hardened after being formed on the metallic surface. The invention is characterised in that the coating that is formed is up to $10~\mu m$ thick when hard, and in that during a condensation water test according to DIN 50017 KFW carried out directly after over 240 hours, said coating shows no signs of corrosion > 5 % on a test surface having been deformed by a mandrel with a diameter of 3.2 mm to 38 mm during a mandrel bending test according to DIN ISO 6860 without cracking the test surface.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen durch Benetzen dieser Oberfläche mit einer wässerigen Dispersion, die neben Was-ser mindestens ein UV-vernetzbares wasserlösliches oder/und wasserdispergierbares Harz, mindestens ein Wachs als Umformadditiv, mindestens einen Photoinitiator und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die Beschichtung nach dem Ausbilden auf der metallischen Oberfläche getrocknet und ausgehärtet wird und dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Beschichtung ausgebildet wird, die ausgehärtet eine Schichtdicke bis 10 μm aufweist und die an einer bei einem Dornbiegetest nach DIN ISO 6860 jedoch ohne die Testfläche anzureißen mit einem Dorn von 3.2 mm bis 38 mm Durchmesser umgeformten Testfläche keine Korrosionserscheinungen > 5 % bei einem unmittelbar nachfolgenden Kondenswasserprüfklimattest nach DIN 50017 KFW über 240 h ergibt.



O 02/24820 A

Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen und Verwendung der derart beschichteten Substrate bzw. der derart hergestellten Beschichtungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen sowie die Verwendung der derart beschichteten Substrate.

Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer wässerigen Dispersion, die neben Wasser mindestens ein UV-vernetzbares Harz und mindestens einen Photoinitiator enthält, sind grundsätzlich bekannt. Sie werden für die Beschichtung mit UV-Lacken oder ähnlichen UV-härtenden organischen Beschichtungen eingesetzt. Derartige Verfahren sind üblicherweise für die Beschichtung von Fußbodenbelägen, Holzelementen, Korkelementen, Kunststoffteilen, Papier, Folien oder Verpackungen vorgesehen, aber nicht für die schnelle und korrosionsbeständige Beschichtung z.B. von bandförmigem metallischen Material bei Geschwindigkeiten von 10 bis 250 m/min geeignet. Es ist bekannt, daß die UV-Härtung grundsätzlich hervorragend geeignet ist, Beschichtungen auf temperaturempfindlichen Substraten ohne höheren Temperatureinfluß auszuhärten. Andererseits werden die meisten organischen Beschichtungen auf metallischen Substraten wie z.B. Blechen für die Verarbeitende Industrie mit Lösemittel-haltigen oder mit Wasserlacken beschichtet, die thermisch getrocknet, vernetzt oder/und gehärtet werden müssen. Alle diese vorgenannten Beschichtungen zeigen heute üblicherweise Schichtdicken im Bereich von weit mehr als 20 µm und z.T. deutlich über 100 µm. Die UV-Härtung kann in vielen Fällen den Vorteil haben, daß eine korrosionsbeständige, unempfindliche organische Beschichtung Lösemittel-frei aufgebracht werden kann.

10

15

20

25

Nach Kenntnis der Anmelderin wird bisher auf metallischen Bändern noch keine UVhärtende organische, ausreichend flexible und gleichzeitig ausreichend korrosionsbeständige Beschichtung aufgebracht. Es besteht Bedarf, wässerige Dispersionen vorzuschlagen, die den geänderten Einsatzbedingungen lackartiger Zusammensetzungen Rechnung tragen, die sich bei der schnellen Bandbeschichtung ergeben, und die nicht oder weitgehend nicht thermisch, sondem durch aktinische Strahlung ver-

10

15

20

WO 02/24820 PCT/EP01/11034

anlaßt aushärten. Im folgenden wird die aktinische Strahlung mit UV-Strahlung und die dadurch veranlaßte Vernetzung mit UV-Härtung bezeichnet.

-2-

Daher bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Substraten vorzuschlagen, das auch für die Beschichtung schnell laufender Bänder geeignet ist, mit dem organische, ausreichend flexible und gleichzeitig ausreichend korrosionsbeständige Beschichtungen aufgebracht werden können. Dieses Verfahren soll für die wirtschaftliche und möglichst umweltfreundliche industrielle Umsetzung geeignet sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen durch Benetzen dieser Oberfläche mit einer wässerigen Dispersion, die neben Wasser mindestens ein UV-vernetzbares wasserlösliches oder/und wasserdispergierbares Harz, mindestens ein Wachs als Umformadditiv, mindestens einen Photoinitiator und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die Beschichtung nach dem Ausbilden auf der metallischen Oberfläche getrocknet und ausgehärtet wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Beschichtung ausgebildet wird, die ausgehärtet eine Schichtdicke bis 10 µm aufweist und die an einer bei einem Dornbiegetest nach DIN ISO 6860 - jedoch ohne die Testfläche anzureißen - mit einem Dorn von 3,2 mm bis 38 mm Durchmesser umgeformten Testfläche keine Korrosionserscheinungen > 5 Flächen-% bei einem unmittelbar nachfolgenden Kondenswasserprüfklimattest nach DIN 50017 KFW über 240 h ergibt.

Der Begriff Dispersion im Sinne dieser Anmeldung wird als Oberbegriff z.B. von Emulsionen, Mikroemulsionen und Suspensionen verstanden.

Das Umformadditiv, das auch korrosionsinhibierend wirkt, kann gleichzeitig auch der Korrosionsinhibitor sein, so daß nicht unterschiedliche Additive zum Umformen und zur Korrosioninhibition zugegeben werden müssen.

Vorzugsweise wird diese Korrosionsbeständigkeit erreicht, wenn derartig über 1200 h oder besonders bevorzugt über 2400 h getestet wird und dennoch an der umgeformten Testfläche keine Korrosionserscheinungen > 5 % erkennbar werden.

30

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren weist die ausgehärtete Schicht vorzugsweise eine ausreichende Griffestigkeit auf. Insbesondere kann sie eine Pendelhärte nach Persos im Bereich von 30 bis 550 s aufweisen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann die Dispersion ein Harz oder ein Gemisch von Harzen ausgewählt aus der Gruppe von Derivaten auf der Basis von Acrylat, Epoxid, Phenol, Polyethylen, Polyurethan, Polyester und Styrol enthalten. Die hier genannten Harze können auf der genannten Basis in der Dispersion einzeln, als Gemisch oder/und chemisch verbunden vorliegen und als Monomer, Oligomer, Polymer, Copolymer oder/und deren Derivate vorliegen, wobei alle Übergänge möglich sind.

Der Gehalt an Bindemitteln, also an Harzen bzw. entsprechenden Derivaten beträgt vorzugsweise 18 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 22 bis 75 Gew.-%, insbesondere 25 bis 45 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt. Bei Beschichtungsanlagen, die einen dickeren Naßfilm - etwa im Bereich von 5 bis 15 μm - auf dem Substrat erzeugen, wird eine eher geringe Konzentration an Bindemitteln bevorzugt. Umgekehrt wird bei Beschichtungsanlagen, die einen dünneren Naßfilm - etwa im Bereich von 1,5 bis 8 μm - erzeugen, eher eine hohe Konzentration an Bindemitteln verwendet. Für den Fall der Verwendung eines Reaktivverdünners wird dieser Zusatz als Bindemittelgehalt berücksichtigt.

Femer kann die Dispersion mindestens einen Photoinitiator ausgewählt aus der 20 Acetophenon, Anthrachinon. Benzoin, Benzophenon, 1-Gruppe von Benzoylcyclohexanol, Phenylketon, Thioxanthon und deren Derivaten bzw. mindestens eine phosphororganische Verbindung wie z.B. ein Acylphosphinoxid enthalten. Vorzugsweise enthält die Dispersion den Photoinitiator mit einem Gehalt von 0,1 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt mit einem Gehalt von 0,5 bis 5 Gew.-%. Der Photoinitiator wandelt sich bei UV-Bestrahlung in mindestens ein Radikal oder/und Kation 25 um, das die Polymerisation startet bzw. begünstigt.

Der Gehalt an Additiven wie z.B. Biozid, Entschäumer, Haftvermittler, Katalysatoren, Korrosionsinhibitoren, Netzmitteln, Pigmenten, Umformadditiven usw. kann 0,1 bis 24 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 12 Gew.-% betragen. Der Gehalt an Emulgatoren ist, da oft einsatzfertige Dispersionen verwendet

-4-

werden, ein Teil der Rohstoffbasis der Bindemittel und ist daher hier im Gehalt der Bindemittel umfaßt. Netzmittel dienen oft auch als Haftvermittler.

Der Gehalt an separat zugesetztem Wasser, das nicht in Form einer Dispersion oder Lösung zugegeben wird, kann 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 18 Gew.-% betragen. Es kann jedoch auch bevorzugt sein, an Stelle dieses Wassers oder eines Teils dieses Wassers Additive oder/und Bindemittel zuzugeben.

Der Gesamtwassergehalt der erfindungsgemäßen Dispersion kann 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 85 Gew.-% betragen. Der Gesamtwassergehalt richtet sich wesentlich nach den gewünschten Einsatzbedingungen. Für die schnelle Bandbeschichtung kann beispielsweise ein Gesamtwassergehalt im Bereich von 70 bis 80 Gew.-% besonders von Interesse sein, für die Teilebeschichtung jedoch im Bereich von 85 bis 95 Gew.-%.

10

15

20

25

Die Dispersion kann mindestens einen Korrosionsinhibitor ausgewählt aus der Gruppe von organischen, anorganischen bzw. metallorganischen Verbindungen, beschichteten oder nicht-beschichteten anorganischen Pigmenten wie z.B. Fe2O3, SiO2 oder/und TiO2, von Nanopartikeln, von Aluminium-phosphaten, von Antimonverbindungen wie Antimonhydroxid, von Zinkphosphaten, von Zinksalzen der Aminocarboxylate, der 5-Nitro-Isophthalsäure oder Cyansäure, von polymeren Aminosalzen mit Fettsäuren, von TPA-Amin-Komplexen, Phosphate oder/und Karbonate auf Basis von Titan oder Zirkon, von Metallsalzen der Dodecyl-Naphthalinsulfonsäure, von Amino- und Übergangsmetallkomplexen der Toluolpropionsäure, von Silanen und von 2-Mercapto-Benzothiazolyl-Bernsteinsäure bzw. deren Aminosalzen enthalten. Außerdem kann ein Zusatz an leitfähigen Polymeren - insbesondere aus Gründen des Korrosionsschutzes - zugesetzt werden. Der Gehalt an mindestens einem Korrosionsinhibitor variiert bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 6 Gew.-%.

Die Dispersion enthält auch mindestens ein Umformadditiv. Sie kann mindestens ein Wachs als Umformadditiv enthalten, insbesondere ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe von Paraffinen, Polyethylenen und Polypropylenen, insbesondere ein oxidiertes Wachs. Die Dispersion kann u.a. anionisch oder kationisch stabilisiert sein,

15

20

25

PCT/EP01/11034

weil es dann in der wässerigen Zusammensetzung leicht homogen verteilt gehalten werden kann. Dabei kann der Schmelzpunkt des als Gleitmittel eingesetzten Wachses im Bereich von 40 bis 160 °C liegen, insbesondere im Bereich von 120 bis 150 °C. Der Gehalt an mindestens einem Umformadditiv beträgt vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,6 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-%. Der Gehalt der mit der erfindungsgemäßen Dispersion erzeugten Überzüge an Wachs ist wesentlich, um ein leichteres Gleiten beim Umformen zu ermöglichen, das aufgrund der geringeren Kräfte zu fehlerfreien verformten Oberflächen führt. Auf diese Weise werden Risse und Abplatzungen in dieser Beschichtung vermieden Fehler und Abplatzungen führen schnell zu starken Korrosionserscheinungen.

Der Dispersion kann als anorganische Verbindung in Partikelform ein feinverteiltes Pulver oder eine Dispersion mit feinkörnigen Partikeln z.B. aus einem Karbonat, Oxid, Silicat oder Sulfat zugesetzt werden. Der Dispersion kann diese anorganische Verbindung in Form von Partikeln in einer Partikelgrößenverteilung im wesentlichen im Bereich von 5 nm bis 300 nm zugesetzt werden, vorzugsweise im Bereich von 6 bis 100 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 60 nm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 8 bis 25 nm. Als anorganische Verbindung in Partikelform können vorzugsweise Partikel auf Basis von Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Siliciumdioxid, Silicat, Titanoxid, Zinkoxid oder/und Zirkonoxid zugesetzt werden. Es können aber auch elektrisch leitfähige Partikel wie z.B. auf Basis von beschichteten Pigmenten, Graphit/Ruß, Eisenphosphid, Eisenoxid bzw. Molybdänsulfid zugegeben werden.

Als organisches Lösemittel für die organischen Polymere kann mindestens ein wassemischbarer oder/und wasserlöslicher Alkohol, ein Glykolether, N-Methylpyrrolidon oder/und Wasser verwendet werden. Im Falle der Verwendung eines Lösemittelgemisches empfiehlt sich insbesondere eine Mischung aus mindestens einem langkettigen Alkohol, wie z.B. Propylenglykol, ein Esteralkohol, ein Glykolether oder/und Butandiol mit Wasser, ansonsten empfiehlt sich die Verwendung allein von Wasser, insbesondere von vollentsalztem Wasser. Der Gehalt an organischem Lösemittel kann hierbei 0,1 bis 5 Gew.-% betragen, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%.

20

Die Säuregruppen der Kunstharze können mit Ammoniak oder/und mit Aminen wie z.B. Morpholin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin oder Triethanolamin oder/und mit Alkalimetallhydroxiden wie z.B. Natriumhydroxid stabilisiert werden.

Die wässerige Zusammensetzung kann gegebenenfalls jeweils mindestens ein Biozid, einen Entschäumer oder/und ein Netzmittel enthalten. Die Dispersion kann auch
ein Netzmittel - u.U. auf Basis von Polysiloxanen - enthalten. Der Gehalt an einzelnen
dieser Stoffe sollte, wenn genutzt, möglichst gering sein. Ihr Gehalt insgesamt sollte
1 Gew.-% nicht überschreiten.

Als Biozid können vorzugsweise Oxan-Derivate, Formaldehyd-Spender oder/und Hydroxy-methyl-ureid verwendet werden. Als Entschäumer können vorzugsweise solche auf Basis von Polysiloxan oder/und von hydrophoben Feststoffen eingesetzt werden.

Die metallische Oberfläche kann im wesentlichen aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zink oder/und aus einer Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan oder/und Zink enthaltenden Legierung oder aus mehreren dieser metallischen Stoffe bestehen.

Die metallische Oberfläche kann gereinigt oder/und verzinkt sein, insbesondere frisch gereinigt oder frisch verzinkt sein, wobei die Verzinkung aus Zink oder aus einer Zinkhaltigen Legierung wie z.B. einer Aluminium- oder/und Eisen-haltigen Zinklegierung bestehen kann. Vorzugsweise ist sie schmelztauchlegierungsverzinkt oder elektrolytisch verzinkt oder mit einer Aluminium-Zink-Legierung wie Galfan® oder Galvalume® beschichtet.

Die metallische Oberfläche kann mindestens 80 % Aluminium enthalten und gereinigt, ggf. gebeizt, ggf. anodisiert und ggf. passiviert sein. Das Anodisieren - ggf. nach einem Beizen - kann eine Alternative zum Beizen und Passivieren sein.

Die metallische Oberfläche kann gereinigt und ggf. vorbehandelt werden, insbesondere mit einer Vorbehandlungslösung auf Basis Fluorid, Eisen-Kobalt oder/und Phosphat vorbehandelt werden.

Die metallische Oberfläche kann mit der Dispersion im Walzenauftragsverfahren, durch Benetzen und Abquetschen, durch Fluten oder durch Tauchen in Kontakt gebracht werden, wobei ein Naßfilm ausgebildet wird.

Die metallische Oberfläche kann mit der Dispersion über eine Zeit von 0,001 Sekunden bis zu 30 Minuten, bei der schnellen Beschichtung eines Bandes insbesondere über eine Zeit von 0,001 bis 1 Sekunde und bei der Beschichtung von Teilen 10 Sekunden bis 30 Minuten benetzt werden, vorzugsweise von 1 bis 5 Minuten.

Die metallische Oberfläche kann bei der Beschichtung mit der Dispersion eine Temperatur im Bereich von 5 bis 60 °C aufweisen, vorzugsweise im Bereich von 15 bis 30 °C, besonders bevorzugt von 18 bis 25 °C. Die Dispersion kann bei der Beschichtung eine Temperatur im Bereich von 5 bis 60 °C aufweisen, vorzugsweise von 15 bis 30 °C, besonders bevorzugt von 18 bis 25 °C.

10

15

20

25

Die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche kann durch Umluftwärmeverfahren, induktiv oder/und durch Strahlungswärme getrocknet werden, wobei die flüchtigen Anteile der Dispersion durch Abblasen ggf. entfernt werden können.

Die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche kann bei einer Objekttemperatur im Bereich von Raumtemperatur bis zu 180 °C getrocknet werden, bei schneller Bandbeschichtung und bei Teilen vorzugsweise im Bereich von 50 bis 100 °C, wobei bei Teilen ggf. länger getrocknet werden muß, insbesondere über 10 bis 30 Minuten.

Die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche kann, wenn sie weitgehend oder gänzlich wasserfrei getrocknet ist, mit UV-Licht bevorzugt im Bereich von 180 bis 500 nm bestrahlt werden, um die Polymerisationsreaktion zu initiieren bzw. durchzuführen. Vorzugsweise wird die Bestrahlung über 0,005 Sekunden bis 5 Minuten, bei schneller Bandbeschichtung vorzugsweise über 0,005 bis 1 Sekunde, bei Teilen vorzugsweise über 1 Sekunde bis 1 Minute vorgenommen. Die Leistung der UV-Strahler liegt heute vorzugsweise im Bereich von 20 bis 250 W/cm. Bei kompliziert geformten Substraten wie z.B. Formteilen empfiehlt es sich in vielen Fällen, mehrere UV-Strahler und ggf. auch Spiegel zu verwenden, um nicht bestrahlte Parti-

-8-

en der organischen Beschichtung zu vermeiden bzw. um die gesamte Beschichtung gleichzeitig auszuhärten zu können.

Die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche kann vor oder vor und während der UV-Härtung physikalisch getrocknet werden. Hierbei ist die physikalische Trocknung vor allem für die Harzbestandteile bedeutsam, die nicht durch UV-Härtung vernetzen können.

Es kann eine organische Beschichtung ausgebildet werden, die nach dem Aushärten ein Schichtgewicht im Bereich von 0,2 bis 20 g/cm2 aufweist, vorzugsweise im Bereich von 0,6 bis 12 g/cm2, insbesondere im Bereich von 1 bis 5 g/cm2. Bei Beschichtungen mit einem Gehalt an anorganischen Zusätzen wie z.B. Pigmenten ist das Schichtgewicht bei gleichem Schichtvolumen in der Regel deutlich höher als ohne diese Zusätze.

10

15

20

25

Die ausgehärtete organische Beschichtung kann eine Schichtdicke von 0,1 bis 10 μ m, vorzugsweise von 0,3 bis 5 μ m, besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 μ m aufweisen.

Die ausgehärtete Beschichtung kann gut lackierbar sein. Die Lackierbarkeit ist jedoch nicht in jedem Fall von vornherein gewährleistet.

Die beschichteten Metallteile, Drähte, Bänder oder Bandabschnitte können mit mindestens einer weiteren organischen Beschichtung, insbesondere mit einem Lack wie z.B. einem topcoat, einer Klebstoffschicht, einem Klebstoffträger, einer Folie, einem Schaum oder/und einer Druckschicht beschichtet werden.

Das Substrat mit der ausgehärteten Beschichtung kann ggf. geschnitten, umgeformt, mit einem anderen Teil verklebt, geschweißt, gelötet, geclincht, genietet oder anderweitig gefügt werden. Das Löten ist nur auf blanken Substraten möglich, so daß die Beschichtung dazu zumindest teilweise entfernt werden muß. Im Falle des Schweißens empfiehlt es sich, daß die erfindungsgemäße organische Beschichtung eine Schichtdicke von durchschnittlich nicht mehr als 3 µm Dicke aufweist, vorzugsweise von nicht mehr als 1,5 µm Dicke, und ggf. auch einen höheren Anteil an mindestens einer elektrisch leitfähigen Verbindung, insbesondere elektrisch leitfähigen Partikeln

von weniger als 1 µm durchschnittlicher Größe. Der Anteil an mindestens einer elektrisch leitfähigen Verbindung bzw. an elektrisch leitfähigen Partikeln beträgt dann vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt, wobei die Zusammensetzung des Gemisches aus den übrigen Bestandteilen bei höheren Anteilen elektrisch leitfähiger Substanz entsprechend angepaßt werden muß. Je dünner die erfindungsgemäße Beschichtung ist, desto geringer können die Anteile an elektrisch leitfähiger Substanz im wässerigen Gemisch sein. Sie können dann u.U. bei Gehalten unter 30 Gew.-%, vorzugsweise unter 18 Gew.-% liegen, bezogen auf den Feststoffgehalt.

- Die erfindungsgemäße Dispersion kann auch weitgehend oder gänzlich frei von Schwermetallen wie Chrom, Kupfer und Nickel benutzt werden. Insbesondere chromfreie Verfahren, bei der kein Chrom absichtlich zugegeben wird, sind bevorzugt. Die erfindungsgemäße Dispersion kann auch frei von organischen Lösemitteln zusammengesetzt sein.
- Bei Bandbeschichtungen kann dieses Verfahren so angewandt werden, daß es nicht auf einer separaten Bandbeschichtungsanlage verwendet werden muß, sondern im Anschluß an z.B. eine Verzinkung auf der gleichen Anlage appliziert werden kann. Dies ist sogar oft ohne Kapazitätsverlust der Anlage möglich.
- Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren bei Applikationstemperaturen im Bereich von 15 bis 40 °C eingesetzt und vorzugsweise nur bei 40 bis 80 °C getrocknet und UV-gehärtet, da keine Erwärmung der Dispersion bzw. keine stärkere Erwärmung des beschichteten Substrates zur Vernetzung erforderlich ist, so daß entsprechend Energie im Vergleich zur thermischen Aushärtung eingespart werden kann.
- Die erfindungsgemäße Beschichtung kann, wenn keine größeren Mengen an Pigmenten bzw. farbgebenden Substanzen zugesetzt werden, transparent ausgeführt werden, so daß der optische Eindruck der metallische Oberfläche weitestgehend beibehalten werden kann. Bei der Beschichtung von metallisch beschichteten Stahlblechen mit dünnen organischen Überzügen wird gewünscht, daß die Gefügestruktur und die Färbung der metallischen Oberfläche sichtbar bleiben, weil dies oft als Gestaltungsmerkmal z.B. bei verzinkten Blechen im Architekturbereich erforderlich ist.

Es war außerdem überraschend, daß das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren zu Überzügen führte, die eine starke Dehnung wie z.B. beim Umformen am konischen Dorn weitestgehend rißfrei - nämlich ohne nennenswerte Einbuße der Korrosionsbeständigkeit - gestatten.

Die erfindungsgemäße Beschichtung mit Dispersionen entsprechend den Beispielen 1 bis 4 erwies sich überraschenderweise im Freibewitterungstest den chromfreien Beschichtungen auf Galvalume® als gleichwertig.

Aufgrund der hohen Korrosionsbeständigkeit ist es nur in manchen Einsatzfällen erforderlich, ggf. auch nur aus Gründen der Farb- oder/und Effektlackierung, die erfindungsgemäße Beschichtung zu überlackieren.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate können als Draht, Drahtwicklung, Drahtgeflecht, Blech, Verkleidung, Abschirmung, Karosserie oder Teil einer Karosserie, Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, Abdeckung, Gehäuse, Lampe, Leuchte, Ampelelement, Möbelstück oder Möbelelement, Element eines Haushaltsgeräts, Gestell, Profil, Formteil komplizierter Geometrie, Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, Stoßstange, Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder als Kleinteil wie z.B. eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell verwendet werden. Die erfindungsgemäße Dispersion kann zur Herstellung einer Beschichtung dienen, die als Primer eingesetzt wird, insbesondere als Gleitprimer oder Schweißprimer.

Beispiele

10

15

20

Der Gegenstand der Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Es wurden feuerverzinkte Stahlbleche (Z) und Galvalume®-beschichtete Stahlbleche (AZ) mit der erfindungsgemäßen wässerigen Dispersion der erfindungsgemäßen Beispiele nach alkalischer Reinigung beschichtet. Diese Dispersion wurde durch intensives Mischen (Dissolver) der in der Tabelle 1 angegebenen Komponenten hergestellt.

- 11 -

Tabelle 1: Zusammensetzung der wässerigen UV-härtbaren Dispersionen und Ergebnisse der Untersuchungen an den beschichteten Substraten. Gehaltsangaben in Gew.-%, Korrosionsangaben in Flächen-%.

Beispiel	1	2	3	4
Beschichtung auf Stahl	Z	Z	AZ	AZ
Polyurethandispersion A	85,0	-	_	-
Acryl-Polyurethan-Hybrid	-	70,8	70,8	70,8
Polyethylen-Glykol-Diacrylat	1,6	-	-	-
Polyurethandispersion B	-	8,0	8,0	8,0
Styrol-Acrylat-Copolymer	-	6,0	6,0	6,0
Polyethylenwachsemulsion	2,0	2,0	2,0	2,0
Säureaddukt 4-oxo-4-p-tolyl- butyrat, 4-Ethylmorpholin	1,0	1,0	1,0	1,0
Hydroxy-cyclohexyl-phenyl- keton, Benzophenon	0,9	0,9	0,9	0,9
Polyethermodifiziertes Polydi- methylsiloxan	0,2	0,2	0,2	0,2
zugesetztes VE-Wasser	9,3	11,2	11,2	11,2
Gesamtbindemittelgehalt	31,35	30,58	30,58	30,58
Gesamtwassergehalt	66	67	67	67
Schichtgewicht (g/m²)	3,0	3,0	1,5	3,0
Ergebnisse des KFW-Tests nach DIN 50017:				
Flächenkorrosion, 240 h	0 %	< 5 %	. < 1 %	< 1 %
konischer Dom 3,2 bis 38 mm, 240 h	< 5 %	< 5 %	< 5 %	< 5 %
Flächenkorrosion, 1200 h	< 5 %	< 5 %	< 5 %	< 5 %
konischer Dorn 3,2 bis 38 mm, 1200 h	< 5 %	< 5 %	< 20 %	< 20 %
Ergebnisse des Salzsprühtests nach DIN 50021, 24 h:				
Flächenkorrosion	20 %	20 %	< 1 %	< 10 %
Kantenkorrosion	3 mm	∴ 3 mm	< 1 mm	< 1 mm
konischer Dom 3,2 bis 38 mm	20 %	50 %	20 %	10 %

Als Polyurethandispersion A wurde eine wässerige UV-härtende Dispersion mit einer Teilchengröße kleiner 100 nm, mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-% und mit einem pH-Wert von 7,5 eingesetzt. Als Polyurethandispersion B wurde eine wässerige nicht-UV-härtende Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-% und mit einem pH-Wert von 8,0 verwendet. Das Acryl-Polyurethan-Hybrid (Copolymer) ist eine wässerige UV-härtende Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew,-% und mit einem pH-Wert von 7,0. Das Polyethylen-Glykol-Diacrylat ist eine wässerige UVhärtende Lösung mit einem Feststoffgehalt von 100 Gew.-% und mit einem Säurewert von 25. Das Styrol-Acrylat-Copolymer ist eine wässerige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% und mit einem pH-Wert von 8,0, das die Haftung auf der Substratoberfläche verbessert. Die Polyethylenwachsemulsion hat einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-%, einen Schmelzpunkt im Bereich von 62 bis 95 °C und einen pH-Wert von 9,5. Ein Gehalt an dieser Emulsion verbessert die Gleit- und Umformeigenschaften deutlich. Der Korrosionsinhibitor Säureaddukt-4-oxo-4-p-tolylbutyrat-4-Ethylmorpholin als TPA-Amin-Komplex verbessert den Korrosionsschutz und zugleich die Haftung der Polymerbeschichtung auf dem Substrat. Das Gemisch aus Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-keton und Benzophenon dient als Photoinitiator zum Starten der Polymerisation bei der UV-Härtung. Das Netzmittel Polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan verbessert die Oberflächenbenetzbarkeit und damit die Haftung auf der Substratoberfläche. Ein Zusatz von vollentsalztem Wasser dient zur Einstellung des Festkörpergehaltes und der Viskosität.

10

15

20

25

30

Es wurden Beschichtungen bei Raumtemperatur durch Aufwalzen und Auftrocknen aufgebracht, die eine Schichtdicke etwa im Bereich von etwa 1,2 bis 3,5 µm aufweisen. Die beschichteten Substrate wurden bei etwa 50 bis 90 °C im Umluftofen getrocknet und wurden anschließend im Durchlauf mit UV-C-Licht einer Quecksilberlampe von 160 W/cm bestrahlt. Innerhalb von zwei Sekunden erfolgte eine nahezu vollständige Polymerisation.

Die Ergebnisse des Kondenswasserprüfklimatests nach DIN 50017 KFW über 240 h zeigen eine ausreichende bis gute Haftfestigkeit, die jedoch durch Zusatz eines höheren Gehaltes an Korrosionsinhibitor(en) noch deutlich weiter gesteigert werden kann. Die Ergebnisse des Salzsprühtests nach DIN 50021 über 24 h sind für ein chromfreies System ausreichend und können ebenfalls durch Zusatz eines höheren

- 13 -

Gehaltes an Korrosionsinhibitor(en) noch deutlich weiter gesteigert werden. Die Ergebnisse des Salzsprühtests haben sich auch hier wieder als nicht ausreichend repräsentativ erwiesen. Bei dem Dornbiegetest nach DIN ISO 6860 wurde die Testfläche nicht angerissen.

5 Es war überraschend, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungen im Dauereinsatz über 12 Monate bei einem Freibewitterungstest nach VDA 621-414 nur eine Korrosionsanfälligkeit auf Galvalume® von < 1 % und auf feuerverzinktem Stahl von < 20 % korrodierter Fläche zeigten. Damit erwies sich die erfindungsgemäße Beschichtung mit Dispersionen entsprechend den Beispielen 1 bis 4 im Freibewitterungstest den chromfreien Beschichtungen auf Galvalume® überraschenderweise als gleichwertig.

Eine weitere Verbesserung des Korrosionsschutzes und der Haftfestigkeit läßt sich durch eine Erhöhung des Gehalts an Korrosionsinhibitoren erzielen, z.B. durch einen Zusatz an mindestens einem Korrosionsinhibitor mit einem Gesamtgehalt bis 15 Gew.-%, insbesondere als Mischung aus mehreren organischen oder/und anorganischen Korrosionsinhibitoren. Bevorzugte Korrosionsinhibitoren sind TPA-Amin-Komplexe, Kieselsäure in Form von Nanopartikeln, Phosphate bzw. Karbonate auf Basis von Titan oder Zirkon.

15

20

Es gelang, mit der erfindungsgemäßen Dispersion Beschichtungen zu erzeugen, die genügen, als alleinige sehr dünne (1 bis 4 µm) Beschichtung auf der metallischen Oberfläche als dauerhafter Schutz aufgebracht zu werden. Daher ist das erfindungsgemäße chromfreie Verfahren außerordentlich kostengünstig im Vergleich zu anderen chromfreien Beschichtungsverfahren, die üblicherweise Lackschichtdicken im Bereich von über 20 bis 150 µm erfordem und insbesondere einen mehrschichtigen Lackaufbau

WO 02/24820

- 14 -

Patentansprüche

5

10

20

- Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen durch Benetzen dieser Oberfläche mit einer wässerigen Dispersion, die neben Wasser mindestens ein UV-vernetzbares wasserlösliches oder/und wasserdispergierbares Harz, mindestens ein Wachs als Umformadditiv, mindestens einen Photoinitiator und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die Beschichtung nach dem Ausbilden auf der metallischen Oberfläche getrocknet und ausgehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß eine Beschichtung ausgebildet wird, die ausgehärtet eine Schichtdicke bis 10 µm aufweist und die an einer bei einem Dornbiegetest nach DIN ISO 6860 - jedoch ohne die Testfläche anzureißen - mit einem Dorn von 3,2 mm bis 38 mm Durchmesser umgeformten Testfläche keine Korrosionserscheinungen > 5 % bei einem unmittelbar nachfolgenden Kondenswasserprüfklimattest nach DIN 50017 KFW über 240 h ergibt.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion ein Harz oder ein Gemisch von Harzen ausgewählt aus der Gruppe von Derivaten auf 15 der Basis von Acrylat, Epoxid, Phenol, Polyethylen, Polyurethan, Polyester und Styrol enthält.
 - 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion mindestens einen Photoinitiator ausgewählt aus der Gruppe von Acetophenon, Anthrachinon, Benzoin, Benzophenon, 1-Benzoylcyclohexanol, Phenylketon, Thioxanthon und deren Derivaten bzw. mindestens eine phosphororganische Verbindung wie z.B. ein Acylphosphinoxid enthält.
- 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion mindestens einen Korrosionsinhibitor ausgewählt aus der 25 Gruppe von metallorganischen Verbindungen, beschichteten oder nichtbeschichteten anorganischen Pigmenten, Aluminiumphosphaten, Zinkphosphaten, Zinksalzen der Aminocarboxylate, der 5-Nitro-Isophthalsäure oder Cyansäure, polymeren Aminosalzen mit Fettsäuren, Metallsalzen der Dodecyl-Naphthalinsulfonsäure, Amino- und Übergangsmetallkomplexen der Toluolpropi-30 onsäure, Silanen und 2-Mercapto-Benzothiazolyl-Bernsteinsäure bzw. deren Aminosalzen enthält.

- 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion mindestens ein Umformadditiv enthält.
- 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion mindestens ein Wachs als Umformadditiv enthält, insbesondere ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe von Paraffinen, Polyethylenen und Polypropylenen verwendet wird, insbesondere ein oxidiertes Wachs.

15

25

- 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzpunkt des als Gleitmittel eingesetzten Wachses im Bereich von 40 bis 160 °C liegt.
- 10 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion ein Netzmittel u.U. auf Basis von Polysiloxanen enthält.
 - 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Dispersion als anorganische Verbindung in Partikelform ein feinverteiltes Pulver oder eine Dispersion mit feinkörnigen Partikeln z.B. aus einem Carbonat, Oxid, Silicat oder Sulfat zugesetzt wird.
 - 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel in einer Partikelgrößenverteilung im wesentlichen im Bereich von 5 nm bis 300 nm zugesetzt werden.
- 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
 20 daß als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel auf Basis von Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Siliciumdioxid, Silicat, Titanoxid, Zinkoxid oder/und Zirkonoxid zugesetzt wird.
 - 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösemittel für die organischen Polymere mindestens ein wassermischbarer oder/und wasserlöslicher Alkohol, ein Glykolether, N-Methylpyrrolidon oder/und Wasser verwendet wird.
 - 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an organischem Lösemittel 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt.

20

WO 02/24820 PCT/EP01/11034

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen der Kunstharze mit Ammoniak, mit Aminen wie z.B. Morpholin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin oder Triethanolamin oder/und mit Alkalimetallhydroxiden wie z.B. Natriumhydroxid stabilisiert sind.

- 16 -

- 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässerige Zusammensetzung mindestens eine elektrisch leitfähige Verbindung enthält wie z.B. ein elektrisch leitfähiges Polymer oder wie elektrisch leitfähige anorganische Partikel, insbesondere solche von weniger als 1 μm durchschnittlicher Größe.
- 10 16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässerige Zusammensetzung gegebenenfalls jeweils mindestens ein Biozid, einen Entschäumer, oder/und ein Netzmittel enthält.
 - 17 Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche im wesentlichen aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zink oder/und aus einer Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan oder/und Zink enthaltenden Legierung oder aus mehreren dieser metallischen Stoffe besteht.
 - 18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche gereinigt oder/und verzinkt ist, insbesondere frisch gereinigt oder frisch verzinkt ist, wobei die Verzinkung aus Zink oder aus einer Zink-haltigen Legierung bestehen kann.
 - 19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche mindestens 80 % Aluminium enthält und gereinigt, ggf. gebeizt, ggf. anodisiert und ggf. passiviert ist.
- 25 20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche gereinigt und ggf. vorbehandelt wird, insbesondere mit einer Vorbehandlungslösung auf Basis Fluorid, Eisen-Kobalt oder/und Phosphat vorbehandelt wird.

WO 02/24820

15

- 17 -

PCT/EP01/11034

- 21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche mit der Dispersion im Walzenauftragsverfahren, durch Benetzen und Abquetschen, durch Fluten oder durch Tauchen in Kontakt gebracht und ein Naßfilm ausgebildet wird.
- 22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche mit der Dispersion über eine Zeit von 0,001 Sekunden bis zu 30 Minuten, bei der schnellen Beschichtung eines Bandes insbesondere über eine Zeit von 0,001 bis 1 Sekunde und bei der Beschichtung von Teilen 10 Sekunden bis 30 Minuten benetzt wird.
- 23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche bei der Beschichtung mit der Dispersion eine Temperatur im Bereich von 5 bis 60 °C aufweist.
 - 24. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion bei der Beschichtung eine Temperatur im Bereich von 5 bis 60 °C aufweist.
 - 25. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche durch Umluftwärmeverfahren, induktiv oder/und durch Strahlungswärme getrocknet wird, wobei die flüchtigen Anteile der Dispersion durch Abblasen ggf. entfernt werden.
- 26. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche bei einer Objekttemperatur im Bereich von Raumtemperatur bis zu 180 °C getrocknet wird.
- 27. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche, wenn sie weitgehend oder gänzlich wasserfrei getrocknet ist, mit UV-Licht bevorzugt im Bereich von 180 bis 500 nm bestrahlt wird, um die Polymerisationsreaktion zu initiieren bzw. durchzuführen.

10

20

- 18 -

- 28. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche vor oder vor und während der UV-Härtung physikalisch getrocknet wird.
- 29. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine organische Beschichtung ausgebildet wird, die nach dem Aushärten ein Schichtgewicht im Bereich von 0,2 bis 20 g/cm² beträgt, insbesondere im Bereich von 1 bis 5 g/cm².
- 30. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ausgehärtete organische Beschichtung eine Schichtdicke von 0,1 bis zu 10 µm aufweist.
- 31. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ausgehärtete Schicht eine ausreichende Griffestigkeit aufweist, insbesondere eine Pendelhärte nach Persos im Bereich von 30 bis 550 s aufweist.
- 32. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,daß die ausgehärtete Beschichtung lackierbar ist.
 - 33. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten Metallteile, Drähte, Bänder oder Bandabschnitte mit mindestens einer weiteren organischen Beschichtung, insbesondere einem Lack wie z.B. einem topcoat, einer Klebstoffschicht, einem Klebstoffträger, einer Folie, einem Schaum oder/und einer Druckschicht beschichtet wird.
 - 34. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit der ausgehärteten Beschichtung ggf. geschnitten, umgeformt, mit einem anderen Teil verklebt, geschweißt, gelötet, geclincht, genietet oder anderweitig gefügt wird.
- 35. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche beschichteten Substrate als Draht, Drahtwicklung, Drahtgeflecht, Blech, Verkleidung, Abschirmung, Karosserie oder Teil einer Karosserie, Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, Abdeckung, Gehäuse, Lampe, Leuchte, Ampelelement, Möbelstück oder Möbelelement, Element eines

- 19 -

Haushaltsgeräts, Gestell, Profil, Formteil komplizierter Geometrie, Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, Stoßstange, Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder als Kleinteil wie z.B. eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell.

5 36. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 34 hergestellten Beschichtung als Primer, insbesondere als Gleitprimer oder Schweißprimer.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 28. März 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/24820 A3

(51) Internationale Patentklassifikation7:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/11034

C09D 5/08

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. September 2001 (25.09.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 47 686.4 25. September 2000 (25.09.2000) DE 101 46 446.0 20. September 2001 (20.09.2001) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Str. 3. 60487 Frankfurt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAURUS, Norbert [DE/DE]; Kurt-Schumacher-Str. 37, 63225 Langen (DE).
- (74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft. Patente. Marken & Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR.

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH. GM. KE, LS. MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der f\(\textit{u}\)r \(\textit{Anderungen der Anspr\(\textit{u}\)che geltenden
 \) Frist: \(\textit{Ver\textit{o}ffentlichung wird wiederholt. falls \tilde{Anderungen}\)
 \(\textit{e}\) eintreffen
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 27. Juni 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR COATING METALLIC SURFACES AND USE OF SUBSTRATES COATED IN SUCH A WAY OR COATINGS PRODUCED IN SUCH A WAY

- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN UND VERWENDUNG DER DERART BESCHICHTETEN SUBSTRATE BZW. DER DERART HERGESTELLTEN BESCHICHTUNGEN
- (57) Abstract: The invention relates to a method for coating metallic surfaces by wetting one such surface with an aqueous dispersion containing, in addition to water, at least one UV-cross-linkable, water-soluble and/or water-dispersible resin, at least one wax as a deforming additive, at least one photoinitiator and at least one corrosion inhibitor. The coating is dried and hardened after being formed on the metallic surface. The invention is characterised in that the coating that is formed is up to $10 \, \mu m$ thick when hard, and in that during a condensation water test according to DIN 50017 KFW carried out directly after over 240 hours, said coating shows no signs of corrosion > 5 % on a test surface having been deformed by a mandrel with a diameter of 3.2 mm to 38 mm during a mandrel bending test according to DIN ISO 6860 without cracking the test surface.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen durch Benetzen dieser Oberfläche mit einer wässerigen Dispersion, die neben Was-ser mindestens ein UV-vermetzbares wasserlösliches oder/und wasserdispergierbares Harz, mindestens ein Wachs als Umformadditiv, mindestens einen Photoinitiator und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die Beschichtung nach dem Ausbilden auf der metallischen Oberfläche getrocknet und ausgehärtet wird und dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Beschichtung ausgebildet wird, die ausgehärtet eine Schichtdicke bis 10 μm aufweist und die an einer bei einem Dornbiegetest nach DIN ISO 6860 jedoch ohne die Testfläche anzureißen mit einem Dorn von 3.2 mm bis 38 mm Durchmesser umgeformten Testfläche keine Korrosionserscheinungen > 5 % bei einem unmittelbar nachfolgenden Kondenswasserprüfklimattest nach DIN 50017 KFW über 240 h ergibt.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna' at Application No PCT/EP 01/11034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) $IPC\ 7\ C09D$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	EP 0 344 717 A (KAWASAKI STEEL CO) 6 December 1989 (1989-12-06)	1-7, 9-11,13, 18, 20-27, 30,32-36		
	page 4, line 12-58 page 12, line 18-22; claim 1	,		
Y	EP 0 175 035 A (SUMITOMO METAL IND ;NIPPON PAINT CO LTD (JP)) 26 March 1986 (1986-03-26)	1-7, 9-11,13, 18, 20-27, 30,32-36		
	page 6, line 7-31 page 7, line 1-5 page 15, line 31 -page 16, line 11	30,32 30		
	-/- -			

Further documents are listed in the continuation of box C.	Yatent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cated to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	 "T" tater document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 April 2002	24/04/2002
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tet. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat 1 Application No
PCT/LP 01/11034

C (C	MAN DOCUMENTS CONSIDERED TO BE BEI EVANT	101/11 01/11034
Category *	citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 640 938 A (ROEMER MANFRED ET AL) 3 February 1987 (1987-02-03) column 1, line 55-66 column 6, paragraph 3 column 6, line 45-50 column 6, line 60-68	1,35

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. . mation on patent family members

Interna' 31 Application No
PCT/EP 01/11034

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0344717	Α	06-12-1989	JP	1301332 A	05-12-1989
			JP	2511497 B2	26-06-1996
			JP	1301333 A	05-12-1989
			AU	606804 B2	14-02-1991
			AU	3591389 A	19-07-1990
			CA	1328582 A1	19-04-1994
			DE	68911991 D1	17-02-1994
			DE	68911991 T2	21-04-1994
			EΡ	0344717 A2	06-12-1989
			KR	9109984 B1	09-12-1991
			US	5061575 A	29-10-1991
			JP	2043040 A	13-02-1990
EP 0175035	Α	26-03-1986	EP	0175035 A1	26-03-1986
			DE	3478461 D1	06-07-1989
			US	5069929 A	03-12-1991
US 4640938	A	03-02-1987	DE	3339485 A1	15-05-1985
,			AT	22912 T	15-11-1986
			BR	8405544 A	10-09-1985
			DK	517184 A	01-05-1985
			ΕP	0143903 A1	12-06-1985
			ES	537201 DO	01-01-1986
			ES	8603914 A1	16-05-1986
			JP	60112801 A	19-06-1985
			NO	844299 A	02-05-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne sies Aktenzeichen PCT/EP 01/11034

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C0905/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09D

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erfordertich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
	EP 0 344 717 A (KAWASAKI STEEL CO) 6. Dezember 1989 (1989-12-06)	1-7, 9-11,13, 18, 20-27, 30,32-36	
	Seite 4, Zeile 12-58 Seite 12, Zeile 18-22; Anspruch 1	00,02 00	
Y	EP 0 175 035 A (SUMITOMO METAL IND ;NIPPON PAINT CO LTD (JP)) 26. März 1986 (1986-03-26)	1-7, 9-11,13, 18, 20-27, 30,32-36	
	Seite 6, Zeile 7-31 Seite 7, Zeile 1-5 Seite 15, Zeile 31 -Seite 16, Zeile 11	00,02 00	
	-/		

entrigitivisti		
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden	
"E" älleres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erlind kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erlinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfind kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung tilr einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 15. April 2002	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 24/04/2002	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentarmt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Girard, Y	

1

Siehe Anhang Patentfamilie

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna ales Aktenzeichen
PCT/EP 01/11034

	Ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Rote Anongraph Al-
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	US 4 640 938 A (ROEMER MANFRED ET AL) 3. Februar 1987 (1987-02-03) Spalte 1, Zeile 55-66 Spalte 6, Absatz 3 Spalte 6, Zeile 45-50 Spalte 6, Zeile 60-68	1,35
. 8		
İ		
!		

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichunge. ...e zur selben Patentfamilie gehören

Internat' les Aktenzeichen PCT/LP 01/11034

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokum	ent	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0344717	A	06-12-1989	JP	1301332 A	05-12-1989
2. 22			JP	2511497 B2	26-06-1996
			JP	1301333 A	05-12-1989
			AU	606804 B2	14-02-1991
			AU	3591389 A	19-07-1990
			CA	1328582 A1	19-04-1994
			DE	68911991 D1	17-02-1994
			DE	68911991 T2	21-04-1994
			ΕP	0344717 A2	06-12-1989
			KR	9109984 B1	09-12-1991
			US	5061575 A	29-10-1991
			JP	2043040 A	13-02-1990
EP 0175035	Α	26-03-1986	EP	0175035 A1	26-03-1986
			DE	3478461 D1	06-07-1989
			US	5069929 A	03-12-1991
US 4640938	Α	03-02-1987	DE	3339485 A1	15-05-1985
			AT	22912 T	15-11-1986
			BR	8405544 A	10-09-1985
			DK	517184 A	01-05-1985
		•	EP	0143903 A1	12-06-1985
			ES	537201 DO	01-01-1986
			ES	8603914 A1	16-05-1986
			JP	60112801 A	19-06-1985
			NO	844299 A	02-05-1985

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 28. März 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/024820 A3

(51) Internationale Patentklassifikation7: C09D 5/08

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/11034

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. September 2001 (25.09.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 47 686.4 25. Sep 101 46 446.0 20. Sep

25. September 2000 (25.09.2000) Di 20. September 2001 (20.09.2001) Di

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Str. 3, 60487 Frankfurt (DE).

- (72) Erfinder: und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAURUS, Norbert [DE/DE]; Kurt-Schumacher-Str. 37, 63225 Langen (DE).
- (74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 27. Juni 2002
- (48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten Fassung: 25. Juli 2002
- (15) Informationen zur Berichtigung: siehe PCT Gazette Nr. 30/2002 vom 25. Juli 2002, Section

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR COATING METALLIC SURFACES AND USE OF SUBSTRATES COATED IN SUCH A WAY OR COATINGS PRODUCED IN SUCH A WAY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN UND VERWENDUNG DER DERART BESCHICHTETEN SUBSTRATE BZW. DER DERART HERGESTELLTEN BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for coating metallic surfaces by wetting one such surface with an aqueous dispersion containing, in addition to water, at least one UV-cross-linkable, water-soluble and/or water-dispersible resin, at least one wax as a deforming additive, at least one photoinitiator and at least one corrosion inhibitor. The coating is dried and hardened after being formed on the metallic surface. The invention is characterised in that the coating that is formed is up to $10~\mu m$ thick when hard, and in that during a condensation water test according to DIN 50017 KFW carried out directly after over 240 hours, said coating shows no signs of corrosion > 5 % on a test surface having been deformed by a mandrel with a diameter of 3.2 mm to 38 mm during a mandrel bending test according to DIN ISO 6860 without cracking the test surface.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen durch Benetzen dieser Oberfläche mit einer wässerigen Dispersion, die neben Was-ser mindestens ein UV-vernetzbares wasserlösliches oder/und wasserdispergierbares Harz, mindestens ein Wachs als Umformadditiv, mindestens einen Photoinitiator und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die Beschichtung nach dem Ausbilden auf der metallischen Oberfläche getrocknet und ausgehärtet wird und dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Beschichtung ausgebildet wird, die ausgehärtet eine Schichtdicke bis 10 μm aufweist und die an einer bei einem Dombiegetest nach DIN ISO 6860 - jedoch ohne die Testfläche anzureißen - mit einem Dorn von 3.2 mm bis 38 mm Durchmesser umgeformten Testfläche keine Korrosionserscheinungen > 5 % bei einem unmittelbar nachfolgenden Kondenswasserprüfklimattest nach DIN 50017 KFW über 240 h ergibt.







Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.